

論 文 要 旨

Abstract

論 文 題 目

**Title: Influence of Red soil and Acid sulfate soils on the quality of Freshwaters.**

Freshwater quality is a critical factor for sustainable aquatic life. It should be within the tolerable level for inhabitants with respect to salinity, acidity and the concentrations of other toxic substances. Rainwater undergoes extensive modification when it percolates through the catchment soil before being discharged into streams or groundwater. The quality of freshwater is therefore, in part a function of the type and quality of processes taking place in the soil. This study was conducted to investigate the influence of acidic soils (red soils and acid sulfate soils) on the quality freshwaters.

The pH of red soils ranged from 4.37 to 5.56 while that of acid sulfate soils (ASS) ranged from 2.83 to 3.03. The hydrogen ions in the red soil were mainly from soluble and exchangeable  $H^+$  from the soil mineral surfaces whereas in the ASS they were from oxidation of sulfide minerals (pyrite). This most potential fraction of acid pool for participating in soil-water interaction was 6.4 times higher in the ASS than in the red soil. The fraction in red soil was more than 350 times higher than the annual acid input as acid rain. Thus, the acidity of red soil was attributed with natural processes.

The results of water chemistry revealed that there were clear differences between low pH waters and normal waters. The acidic waters were enriched (>78%) with marinogenic chemical species over the weathering derived ones. The waters contained specifically low concentrations of  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^{2-}$  and  $SO_4^{2-}$ . The domination of marinogenic chemical species proved to be a characteristic signature of the acidic waters. Low contribution of weathering processes in the solute production especially in the acidic

water catchment made the rainwater to equilibrate almost with acidic components only resulting the drainage water with low pH regardless of the quality of incoming rain. Through dissolution and exchange-adsorption processes, the soil retained  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  leaving water with low pH and deprived with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The same processes were observed in the laboratory experiment by mixing red soil and river water. This was described as the mechanism of acidification of freshwaters by the red soil.

On the other hand, the oxidation of pyrite in ASS produced sulfuric acid, which was then stocked in the soil. When rain passed through the soil, the runoff became strongly polluted with high contents of the acid,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and other toxic trace metals. Discharging of the runoff in a stream was found to decrease pH, alkalinity, DO and to increase  $\text{SO}_4^{2-}$ . As the consequences of neutralization, brown floc sediments with chemical composition reflecting that of runoff were precipitated at confluent zone.

With exception of ASS, trace metal pollution in the atmosphere-soil-water system was low. The metals in the precipitation were mainly from dissolution of soil particles. The spatial variation across the island was due to the distance from the source (main road) and average rain pH at respective site. Red soil did not show any specific indication of pollution, and most of the metals were found in the silicate layer, which could be attributed with inherent from parent rock. However, sulfide minerals in the ASS relatively enriched metals that could be easily release into watercourse. In freshwater, the concentrations were controlled by DOC and pH. DOC showed strong influence on Al, Fe, Mn and Cu while pH was specific on Zn. The river catchments acted as the sink for Cu and Zn while weathering of soil and rocks dissolved Al, Fe and Mn. The results suggest that atmospheric deposition was the major source of Cu and Zn in the freshwaters.

Name Vuai Said Ali

(様式第5-2)

2004年 8月 12日

琉球大学大学院  
理工学研究科長 殿

論文審査委員

主査 氏名 渡久山 章

副査 氏名 比嘉辰雄

副査 氏名 大森保

副査 氏名 大出茂



学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 海洋環境学 氏名 Vuai Said Ali 学籍番号 [REDACTED]
指導教官名	渡久山 章
成績評価	学位論文 (合格) 不合格 最終試験 (合格) 不合格
論文題目	Influence of red soil and acid sulfate soil on the quality of freshwater located in silicate rock area in the northern part of Okinawa Island
審査要旨（2000字以内） 1. 経緯 1) 平成16年6月21日（期限）に提出された上記の博士論文について、論文審査委員の全員による学位論文の審査を行い、学位授与の条件を満していることを確認した。 2) 平成16年8月3日（火）午後1時半から1時間余、理学複合棟202室にて、公開による博士論文発表会と質疑応答の最終試験を行った。終了後、論文審査委員で協議し、論文発表の内容および質疑に対する応答は、博士の学位を授与するのに十分であり、合格と判定した。	

(次頁へ続く)

## 審査要旨

### 2. 博士論文要旨

本論文の目的は、沖縄島北部のケイ酸塩岩石地域における河川水や湧水の化学組成が、どんなメカニズムによって決められているかを、明らかにすることである。特に同地域に産出する赤色土と硫酸酸性土の影響、降水の影響について調べた。

その結果、次のことが明らかにされた。

- 1) 赤色土の pH は 4.37~5.56 であるのに対し、硫酸酸性土のそれは、2.83~3.03 であった。赤色土の酸性は、土壌表面にある  $H^+$  の溶出や、やはり土壌表面にあって陽イオンとの交換反応で溶出してくる  $H^+$  によっている。それに対し、硫酸酸性土の場合は含まれている硫化物（パイライト）の酸化によって生じる硫酸に負っていることがわかった。この両土壌について、酸性の潜在的含量(Potential Fraction)を求めたら、赤色土より硫酸酸性土の方が 6.4 倍も高かった。ただ赤色土でも降水によってもたらされる  $H^+$  の 350 倍もの潜在的含量を持っている。赤色土は分布域も広いので、陸水の化学組成に対する影響は大きくなる。
- 2) 沖縄島北部における陸水の化学組成は、pH の低いのと通常のもので、大きな違いがあった。pH の低い方は、海塩起源が 78%以上(ppm 単位)で、風化によって溶出してくる成分の濃度をはるかに超えていた。 $Ca^{2+}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  濃度が低いのもこの水の特徴であった。この水において風化によって溶出してくる濃度が低いのは、水が赤色土と飽和状態にあるからではないか。しかも赤色土と反応しているため、pH は低くなったと思われる。陸水が赤色土と反応すると  $Ca^{2+}$  と  $SO_4^{2-}$  は溶液中から赤色土にとられ、pH は低下する。このことは、実験室で河川水と赤色土を反応させても、はっきりした。この反応が陸水を酸性化する原因と思われる。
- 3) 硫酸酸性土の方は、パイライトが酸化されるため、硫酸を生成する。降水時、その表流水は  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、他の有害重金属を高濃度に含むようになる。この水が河川水に流入すると、河川水の pH、アルカリ度、溶存酸素は減少し、 $SO_4^{2-}$  は増加する。硫酸酸性土の表流水は河川水によって中和されるので、両者が出会う地点では褐色を帯びたフロックが形成される。そのフロックは硫酸酸性土の表流水の化学組成をよく反映していた。
- 4) 硫酸酸性土の表流水を除くと、沖縄島北部における河川水や湧水の微量重金属イオンは低濃度であった。降水に含まれている重金属イオンの起源は主に、空気中に含まれている土壌粒子と思われる。降水は島の西海岸から東海岸にかけて 3 カ所で集められ、分析された。降水の重金属イオン濃度は、土壌粒子の起源（道路からの舞い上がりなど）と降水の pH によってコントロールされていると思われる。河川水や湧水に対する赤色土からの重金属イオンの影響はそれほどでなかった。それは、赤色土中の重金属がケイ酸塩部分に含まれているためと思われる。陸水の重金属イオン濃度は、溶存有機物と pH によって規定されていると思われる。溶存有機物は、Al、Fe、Mn、Cu の挙動に強く影響し、pH は Zn のふるまいに強く影響している。降水によって供給された Cu と Zn は、森林土壌にとられる。一方、土壌と岩石の風化によって Al、Fe、Mn は溶けてくる。陸水中の Cu、Zn の起源はおそらく降水だと思われる。

このようにして本論文は、沖縄島北部ケイ酸塩岩石地域の陸水の pH、化学組成、重金属イオン濃度の解明に重要な知見を得たといえる。